

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-146413

(43)Date of publication of application : 29.05.2001

(51)Int.Cl.

C01B 33/12
C08K 7/10

(21)Application number : 11-327893

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 18.11.1999

(72)Inventor : IIZUKA YOSHIYUKI

(54) NONSPHERICAL MOLTEN SILICEOUS POWDER AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition for sealing a semiconductor excellent in balance among high fluidity, low expansibility, high fracture toughness, high flexural strength, low solder reflow properties and low abrasion resistance of a metal mold.

SOLUTION: This nonspherical molten siliceous powder is characterized by having $\geq 50\%$ content of particles having angles with ≤ 0.25 degree of roundness in least one or more sites and $< 5\%$ content of particles having angles with < 0.01 degree of roundness, $\geq 95\%$ melting ratio and 0.75-0.90 average degree of sphericity. The resin composition is characterized in that the nonspherical molten siliceous powder or a siliceous powder containing the same is filled therein.

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Content of particles with an angle whose roundness is 0.25 or less at least one or more places Not less than 50%, And nature powder of non-spherical fused silica which content of particles with an angle whose roundness is less than 0.01 is less than 5%, and is moreover characterized by a rate of melting-izing being not less than 95%, and average degrees of sphericity being 0.75-0.90.

[Claim 2]It is a high temperature flame treatment object of a fused silica grinding thing of not less than 95% of a rate of melting-izing, Content of particles to which roundness has at least one or more angles which are 0.25 or less Not less than 50%, And nature powder of non-spherical fused silica which content of particles which have an angle whose roundness is less than 0.01 is less than 5%, and is moreover characterized by a rate of melting-izing being not less than 95%, and average degrees of sphericity being 0.75-0.90.

[Claim 3]The end of siliceous powder it is characterized by comprising the following.

Claim 1 and/or the nature powder of non-spherical fused silica according to claim 2.

Nature powder of spherical silica, and/or the end of crushing siliceous powder.

[Claim 4]A resin composition characterized by coming to fill up claim 1, the nature powder of non-spherical fused silica according to claim 2, and/or the end of siliceous powder according to claim 3.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the nature powder of non-spherical fused silica, and its use. It is related in the end of the siliceous powder containing the nature powder of non-spherical fused silica or it with which a resin composition suitable as a sealing material of electronic parts, such as a semiconductor, and its resin composition are filled up in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, in the field of electronic equipment, the demand of small-and-light-izing is strong, and the use of a surface mount device characterized by small size and a thin shape is becoming dominant. And in connection with this, the resin composition for closure for carrying out the resin seal of the semiconductor chip is called on for the characteristics, such as low-thermal-expansion nature, high heat conductivity, high moisture absorption resistance, and high flexural strength.

Conventionally, there are various proposals in order to rationalize the physical properties of a filler and to fill the demand.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Especially [now] the things often used in the filler used with the resin composition for semiconductor closure are crushing silica and melting spherical silica. Although crushing silica is what ground the fused silica ingot to the predetermined particle size and being excelled in the fracture toughness of a resin composition, flexural strength, solder-proof reflow nature, etc., Since shape is square, mobility is bad, moreover, it is easy to do damage to the semiconductor device surface or a wire, and also there is a problem of causing metallic mold wear. On the other hand, melting spherical silica is what injected silica powder with the high temperature flame, and carried out melting balling-up, its mobility of a resin composition is good and it has an advantage which does not do damage to the semiconductor device surface or a wire, either as shown, for example in JP,58-138740,A, but. Since it is smooth in a particle surface, there is a problem that the fracture toughness and flexural strength of a resin composition are low.

[0004]if the above does not have the mobility of the resin composition for semiconductor closure to some extent, it will not consist of poor generating by a sealing process, or a point of manufacturing efficiency. Therefore, in order to raise the content of a filler and to make the above-mentioned demand characteristics of the resin composition for semiconductor closure fulfill, it is preferred to use only spherical silica from the necessity of securing the mobility of a resin composition. However, since the fracture toughness and flexural strength of the resin composition which uses only spherical silica are not enough as mentioned above, under the present circumstances, mixing of the crushing silica of a certain degree generosity has become indispensable, and many proposals of a resin composition which used spherical silica and crushing silica together also exist. For example, solder-proof reflow nature is improved in JP,5-291436,A, maintaining high mobility by specifying the composition ratio and the particle size distribution of powder mixture of spherical silica and crushing silica. However, also by such a method, although the shape of crushing silica is square therefore, it is easy to do damage to the semiconductor device surface or a wire, and the problem of being easy to cause metallic mold wear cannot be solved.

[0005]this invention is made in view of the above, and comes out. The purpose is to provide the resin composition for semiconductor closure excellent in the balance of low-thermal-expansion nature, high fracture toughness, high flexural strength, solder-proof reflow nature, and the low abrasiveness of a metallic mold, and is providing the end of siliceous powder containing the suitable nature [for manufacture of the resin composition] powder of non-spherical fused silica, or its powder.

[0006]

[Means for Solving the Problem]That is, this invention makes the following a gist.

(Claim 1) Content of particles with an angle whose roundness is 0.25 or less at least one or more places Not

less than 50%, And nature powder of non-spherical fused silica which content of particles with an angle whose roundness is less than 0.01 is less than 5%, and is moreover characterized by a rate of melting-izing being not less than 95%, and average degrees of sphericity being 0.75-0.90.

(Claim 2) It is a high temperature flame treatment object of a fused silica grinding thing of not less than 95% of a rate of melting-izing, Content of particles to which roundness has at least one or more angles which are 0.25 or less Not less than 50%, And nature powder of non-spherical fused silica which content of particles which have an angle whose roundness is less than 0.01 is less than 5%, and is moreover characterized by a rate of melting-izing being not less than 95%, and average degrees of sphericity being 0.75-0.90.

(Claim 3) The end of siliceous powder consisting of claim 1 and/or the nature powder of non-spherical fused silica according to claim 2, and nature powder of spherical silica and/or the end of crushing siliceous powder.

(Claim 4) Resin composition characterized by coming to fill up claim 1, the nature powder of non-spherical fused silica according to claim 2, and/or the end of siliceous powder according to claim 3.

[0007]

[Embodiment of the invention] Hereafter, this invention is explained in more detail.

[0008] Nature powder of non-spherical fused silica of this invention is made into nature particles of fused silica, and is un-spherical, and it is the feature that the shape contains particles which have an angle which is tinged with a specific radius of circle not less than 50%. Although it is indicated to JP,3-247653,A as a chamfering filler and is already known in itself [silica particle] which has a roundish angle, Since an angle is taken by mechanical grinding treatment, that grinding point has an acute angle still angle, and the above-mentioned demand in the electronic field was able to be filled to some extent with this advanced technology, but it cannot fully respond to today's further demand and the low abrasiveness of a metallic mold. This invention tends to optimize shape of an angle further and tends to meet the further demand.

[0009] First, I hear that content of particles with an angle whose roundness at least one or more content of particles with an angle whose roundness is 0.25 or less is not less than 50%, and is less than 0.01 is less than 5%, and the 1st condition with which nature powder of non-spherical fused silica of this invention must be provided has it. It is larger for this characteristic to contribute to an improvement of the abrasion resistance of a metallic mold rather than an improvement of a resin composition. Less than 0.01, roundness means that there is no radius of circle in an angle of particles, and tends to do damage to the semiconductor device surface or a wire, and also it becomes a factor which causes metallic mold wear. As for particles for which roundness, on the other hand, does not have an angle which is 0.25 or less, although a particle surface means a smooth thing and damage to the semiconductor device surface or a wire does not have it, either, fracture toughness and flexural strength of a resin composition become low.

[0010] Roundness in this invention can be measured as follows from a SEM photograph by a scanning electron microscope (for example, "JSM-T200 type" by JEOL Co., Ltd.).

[0011] That is, based on a projection image of particles, a curvature radius of each angle is measured, and it asks for a major axis, and let both ratio be roundness (roundness = r/R however a curvature radius of an angle of an outline in a projection image of r : particles, R : major axis in a projection image of particles).

[0012] In this invention, particles which exceed 20 micrometers were chosen, roundness was measured about particles of one photographs [about 50], and it had this average value, and was considered as roundness of particles.

[0013] In order to both make small a coefficient of thermal expansion and a dielectric constant of a resin composition, I hear that a rate of melting-izing is not less than 98% of fused silica preferably, and it is not less than 95%. [of the 2nd condition of nature powder of non-spherical fused silica of this invention] If a rate of melting-izing deviates from this condition, a loss of sacrificing low-thermal-expansion nature and the characteristic of both low dielectrics becomes large, and thermally conductive improvement does not have it, even if it can wish. [preferred]

[0014] Using powder X-ray diffractometer (for example, product made by RIGAKU "Mini Flex"), in a range which are 26 degrees - 27.5 degrees, 2 theta of CuK alpha rays can analyze a sample by X-ray diffraction, and the rate of melting-izing in this invention can measure it from an intensity ratio of a specific diffraction peak. That is, crystal silica does not exist in this position in fused silica, although a main peak exists in 26.7 degrees. Since a peak height of 26.7 degrees according to those rates will be obtained if fused silica and crystal silica are intermingled, From a ratio of X-ray intensity of a sample to X-ray intensity of a crystal silica standard sample, a crystal silica mixed ratio of land use (X-ray intensity of the X-ray intensity/crystal silica of a sample) can be computed, and it can ask for a formula, rate (%) of melting-izing = $(1 - \text{crystal silica mixed ratio of land use}) \times 100$, and a rate of the formation of ** melting.

[0015] I hear that powdered average degrees of sphericity are 0.75-0.90, and the 3rd condition of nature powder of non-spherical fused silica of this invention has them. Restoration nature and mobility fall remarkably, it becomes impossible for the degree of average spherical to carry out abundant combination at resin, and it becomes impossible to attain the low-thermal-expansion nature of a resin composition, a low dielectric, and high insulating by less than 0.75. When an average degree of sphericity surpasses 0.90, fracture

toughness and the characteristic of both flexural strength fall, reliability is spoiled, and the correspondence is needed separately.

[0016]An average degree of sphericity in this invention can be measured as follows using a scanning electron microscope (for example, "JSM-T200 type" by JEOL Co., Ltd.), and an image analyzing device (for example, Nippon Avionics Co., Ltd. make).

[0017]That is, a project area (A) and a boundary length (PM) of particles are measured from a SEM photograph of a sample. If area of a perfect circle corresponding to a boundary length (PM) is set to (B), a degree of sphericity of the particle can be displayed as A/B. Then, if a perfect circle with the same boundary length as a boundary length (PM) of a sample particle is assumed, since it is $PM=2\pi r$ and $B=\pi r^2$, it becomes $B=\pi \times (PM/2\pi)^2$, and a degree of sphericity of each particle can be computed as degree-of-sphericity $=A/B=A \times 4\pi / (PM)^2$.

[0018]In this invention, particles which exceed 30 micrometers were chosen, a degree of sphericity was measured about particles of one photographs [about 50], and it had this average value, and was considered as an average degree of sphericity of particles.

[0019]Although it can be made to attain easily by passing a high temperature flame for a grinding thing of natural silica, and carrying out melting treatment of the particle surface about an average degree of sphericity and roundness among the above-mentioned conditions in this invention, a rate of melting-izing serves as non-**. On the contrary, if conditions are chosen in order to fuse to a core of particles and to make a rate of melting-izing attain, an average degree of sphericity and roundness will become shortly dissatisfied.

[0020]Then, in this invention, it is preferred to grind a fused silica ingot of not less than 95% of a rate of melting-izing which fuses silica powder obtained with a synthetic method which used a silicon tetrachloride as a raw material, such as natural silica, crystal, etc., and to manufacture it by carrying out high temperature flame processing. Therefore, nature powder of non-spherical fused silica of this invention, It consists of a high temperature flame treatment object of a fused silica grinding thing of not less than 95% of a rate of melting-izing, The average degree of sphericity is 0.75-0.90, and it is preferred that content of particles which have an angle whose roundness content of particles which have at least one or more angles whose roundness is moreover 0.25 or less is not less than 50%, and is less than 0.01 is especially less than 1% less than 5%.

[0021]Grinding of a fused silica ingot is performed by a wet type or dry type which used grinders, such as a ball mill, a vibration mill, and a jet mill, and is classified if needed. High temperature flame processing Propane, butane, propylene, acetylene, Using liquid fuel, such as flammable gas, such as hydrogen, a fuel oil, gas oil, and kerosene, a not less than 2000 ** flame is formed preferably [temperature of not less than 1800 **], and it is carried out by passing a fused silica grinding thing with carrier gas in it. In that case, an average degree of sphericity and roundness can be adjusted by performing regulation of holding time in a flame of a fused silica grinding thing, and gas volume.

[0022]Itself can also be used for nature powder of non-spherical fused silica of this invention as a filler of a resin composition, etc., and nature powder of spherical silica and/or the end of crushing siliceous powder can also be mixed and used for it.

[0023]Next, if a resin composition of this invention is explained, a resin composition of this invention contains the end of siliceous powder it consists of nature powder of non-spherical silica of above-mentioned this invention or nature powder of non-spherical silica, nature powder of spherical silica, and/or powder mixture with the end of crushing siliceous powder as an essential ingredient.

[0024]As resin used by this invention, an epoxy resin, silicone resin, Phenol resin, melamine resin, a urea resin, unsaturated polyester, Polyamide, such as a fluoro-resin, polyimide, polyamidoimide, and polyether imide, Polyester, such as polybutylene terephthalate and polyethylene terephthalate, A polyphenylene sulfide, all the aromatic polyester, polysulfone, A liquid crystal polymer, polyether sulphone, polycarbonate, maleimide modified resin, ABS plastics, AAS (acrylonitrile acrylic rubber styrene) resin, AES (acrylonitrile ethylene propylene diene rubber styrene) resin, etc. can be raised.

[0025]Also in these, as a resin composition for semiconductor closure, When an epoxy resin is preferred and it is illustrated, phenol novolak type epoxy resin, What epoxidated polyglycidyl ether of o-cresol-form aldehyde novolac and novolak resin of phenols and aldehyde, Glycidyl ether, such as bisphenol A, the bisphenol F, and the bisphenol S, Polybasic acid, such as phthalic acid and dimer acid, and a glycidyl ester acid epoxy resin obtained by the reaction of epichlorohydrin, A line aliphatic series epoxy resin, cycloaliphatic epoxy resin, a heterocyclic epoxy resin, An alkyl modification polyfunctional epoxy resin, beta-naphthol novolak type epoxy resin, In order to give a 1,6-dihydroxynaphthalene type epoxy resin, a 2,7-dihydroxynaphthalene type epoxy resin, a screw hydroxybiphenyl type epoxy resin, and also fire retardancy, it is the epoxy resin etc. which introduced halogen, such as bromine. Especially, from a point of solder-proof reflow nature, polyglycidyl ether of o-cresol-form aldehyde novolac, a screw hydroxybiphenyl type epoxy resin, and an epoxy resin of a

naphthalene skeleton are preferred.

[0026]About a hardening agent of an epoxy resin, phenol, cresol, A xlenol, resorcinol, chlorophenol, t-butylphenol, One sort or two sorts or more of mixtures chosen from groups, such as nonyl phenol, isopropyl phenols, and octylphenol, formaldehyde, Novolak type resin produced by making react under an oxidation catalyst with paraformaldehyde or paraxylene, Bisphenol compounds, such as PORIPARA hydroxystyrene resin, bisphenol A, and the bisphenol S, Aromatic amines, such as acid anhydrides, such as 3 organic-functions phenols, such as pyrogallol and a phloroglucinol, a maleic anhydride, phthalic anhydride, and pyromellitic dianhydride, a meta-phenylenediamine, diaminodiphenylmethane, and diaminodiphenyl sulfone, etc. can raise.

[0027]When an example of a resin composition of this invention is shown, a hardening agent of the (A) epoxy resin and the (B) epoxy resin, And content of the (C) ingredient is 80 to 95% to the total quantity of (A), (B), and (C) among a resin composition containing the end of siliceous powder containing non-spherical-fused-silica particles of (C) this invention, or it. (C) If a rate of an ingredient becomes less than 80%, a fracture toughness value and flexural strength will become small, and a rise of water absorption and solder-proof reflow nature will fall. On the other hand, if it increases more than 95%, even if it chooses the optimal particle size distribution and the optimal specific surface area, A danger of making a bonding wire which mobility falls, a non-filling part is produced at the time of shaping, or die putt which carries a semiconductor device is changed, and also connects a semiconductor device and a lead transforming and cutting arises.

[0028]Kinds, such as hardening accelerators, such as colorant, such as lubricant and release agents, such as heat-resistant shock improvers, such as a synthetic rubber, carnauba wax, and silicone oil, stabilizer, fire retardant, a coupling agent, red ocher, and carbon black, and triphenyl phosphine, or two sorts or more are usually blended with a resin composition of this invention.

[0029]As stabilizer, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 1,3,5-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-t-butylphenol) butane, distearyl thiodipropionate, TORINO nil phenyl phosphite, tridecyl phosphite, etc., As fire retardant, as a coupling agent, antimonous oxide, antimony tetroxide, a triphenylstibine, hydrated alumina, ferrocene, phosphazene, etc., The Silang system coupling agents, such as vinyltrimetoxysilane, gamma-glycidoxypropyltrimetoxysilane, and gamma-ureido propyl triethoxysilane, There are titanium system coupling agents, such as isopropyltriene stearyl titanate and JIKUMIRU phenyloxy acetate titanate, etc.

[0030]A resin composition of this invention can be manufactured by kneading with a roll, a Banbury mixer, a kneader, a stone milling machine, a 2 axis extruder, a 1 axis extruder, etc., after mixing the specified quantity of each above-mentioned ingredient with a Henschel mixer etc.

[0031]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example are given and this invention is explained still more concretely.

[0032]Example 1-5 The fused silica grinding thing raw material which grinds the comparative example 1 - 3 fused-silica ingot, and is shown in Table 1 was obtained, high temperature flame processing of it was carried out, and the nature powder of non-spherical fused silica shown in Table 2 was manufactured.

[0033]In order to evaluate the characteristic as a filler of the resin composition for semiconductor closure of the obtained nature powder of non-spherical fused silica, adjust the filler shown in Table 3 and by a mass basis. To 100 copies of theta-cresol novolak type epoxy resin, 80 copies of fillers, After carrying out the dry blend of the fixed small quantity with triphenyl phosphine, carnauba wax, colorant, and a silane coupling agent by a mixer, at 100 **, carry out roll kneading and it grinds after cooling, The epoxy resin composition was prepared and the mobility, the flexural strength, the solder heat resistance, and the metallic mold wear rate according to below were measured. Those results are shown in Table 4.

[0034](1) Based on EMMI-66, spiral flow was measured using the fluid spiral flow mold. Molding temperature was examined at 175 ** and compacting pressure was examined by 7.4MPa.

(2) It measured by the method according to flexural strength JIS-K-6911.

(3) -- carrying out transfer molding of the 80 pin leadframe with a solder heat-resistant island size of 6x6 mm, heating in 85 ** and 85%RH after hardening, and asking for the number which the crack generated in the molded body surface, or bulging produced in the Plastic solid -- the rate in the ten sample number -- a table -- the bottom. It is shown that solder heat resistance is excellent, so that this value is small.

(4) Metallic mold wear rate (Fe mixing rate)

Fe mixing rate which is worn out at the time of a roll mill, and is mixed as a means to measure the wear condition of a metallic mold was measured. Fe mixing rate is the value which deducted Fe content (%) in the filler single taste in front of a roll mill from Fe content (%) in the resin composition behind a roll mill.

It is the value measured by Rigaku Industrial Corp. make fluorescence-X-rays device RIX-3000.

[0035]

[Table 1]

熔融シリカ粉砕物原料	A	B	C	D
丸み度0.25以下の角を1箇所以上持つ粒子の含有率 [%]	100	100	100	100
丸み度0.01以下の角を1箇所でも持つ粒子の含有率 [%]	92	88	92	93
平均球形度 [-]	0.72	0.73	0.72	0.72
熔融率 [-]	98.3	95.8	90.1	15
平均粒子径 [μm]	19.4	19.1	19.6	19.6

[0036]

[Table 2]

非球状熔融シリカ質粉末	イ	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ
熔融シリカ粉砕物原料	A	A	B	C	C	D
丸み度0.25以下の角を1箇所以上持つ粒子の含有率 [%]	80	72	55	68	42	10
丸み度0.01以下の角を1箇所でも持つ粒子の含有率 [%]	4	2	0	0	0	0
平均球形度 [-]	0.77	0.83	0.85	0.78	0.87	0.92
熔融率 [-]	99.1	99.6	98.4	94.8	98.9	98.9
平均粒子径 [μm]	19.7	19.6	19.8	20.2	21.2	22.0

[0037]

[Table 3]

充填材の構成比率 [%]	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
熔融シリカ粉砕物原料A	0	0	0	0	2	25	0	0
粉末 イ	25	0	0	0	0	0	0	0
粉末 ロ	0	30	0	0	18	0	0	0
粉末 ハ	0	0	30	100	0	0	0	0
粉末 ニ	0	0	0	0	0	0	0	100
粉末 ホ	0	0	0	0	0	0	20	0
粉末 ヘ	75	70	70	0	80	75	80	0

[0038]

[Table 4]

樹脂組成物の物性値	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
スパイラルフロー[cm]	109	116	120	100	119	103	122	94
曲げ強度 [MPa]	153	158	147	184	156	174	124	185
はんだ耐熱性 [-]	0/10	1/10	1/10	1/10	0/10	0/10	2/10	6/10
F _e (金型摩耗率) [%]	0.17	0.13	0.09	0.08	0.22	0.30	0.07	0.09

[0039]the resin composition which used as the filler the end of siliceous powder containing the nature powder of non-spherical fused silica of this invention, or it so that clearly from a table -- both mobility flexural strength solder heat resistance and a metallic mold wear rate -- although -- it turns out that it is in a high level.

[0040]

[Effect of the Invention]According to this invention, the end of siliceous powder containing the resin composition for semiconductor closure excellent in the balance of high mobility, low-thermal-expansion nature, high fracture toughness, high flexural strength, solder-proof reflow nature, and metallic mold low abrasiveness and the suitable nature [for it] powder of non-spherical fused silica, or it can be provided.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-146413

(P2001-146413A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 1 B 33/12		C 0 1 B 33/12	E 4 G 0 7 2
C 0 8 K 7/10		C 0 8 K 7/10	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-327893

(22) 出願日 平成11年11月18日 (1999. 11. 18)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 飯塚 慶至

福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社大牟田工場内

F ターム (参考) 4G072 AA25 BB05 GG01 GG02 HH14
 MM26 MM38 TT01 TT30 UU09
 4J002 BD121 BH011 BN061 BN151
 CC031 CC101 CC181 CD001
 CF041 CF161 CF211 CK011
 CM041 CN011 CN031 CP031
 DJ016 FA006 FB016 FD016
 GQ05

(54) 【発明の名称】 非球状溶融シリカ質粉末及びその用途

(57) 【要約】

【課題】高流動性、低熱膨張性、高破壊靱性、高曲げ強度、耐はんだリフロー性、金型の低摩耗性のバランスに優れた半導体封止用樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】丸み度が0.25以下である角を少なくとも一箇所以上有する粒子の含有率が50%以上で、且つ、丸み度が0.01未満である角を有する粒子の含有率が5%未満であって、しかも、溶融化率が95%以上、平均球形度が0.75~0.90であることを特徴とする非球状溶融シリカ質粉末。及びこの非球状溶融シリカ質粉末又はそれを含むシリカ質粉末が充填されてなることを特徴とする樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 丸み度が0.25以下である角を少なくとも一箇所以上有す粒子の含有率が50%以上、且つ、丸み度が0.01未満である角を有す粒子の含有率が5%未満であって、しかも、溶融化率が95%以上、平均球形度が0.75~0.90であることを特徴とする非球状溶融シリカ質粉末。

【請求項2】 溶融化率95%以上の溶融シリカ粉砕物の高温火災処理物であって、丸み度が0.25以下である角を少なくとも一箇所以上有する粒子の含有率が50%以上、且つ、丸み度が0.01未満である角を有する粒子の含有率が5%未満であって、しかも、溶融化率が95%以上、平均球形度が0.75~0.90であることを特徴とする非球状溶融シリカ質粉末。

【請求項3】 請求項1及び／又は請求項2記載の非球状溶融シリカ質粉末と、球状シリカ質粉末及び／又は破砕シリカ質粉末とからなることを特徴とするシリカ質粉末。

【請求項4】 請求項1及び／又は請求項2記載の非球状溶融シリカ質粉末、及び／又は請求項3記載のシリカ質粉末が充填されてなることを特徴とする樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非球状溶融シリカ質粉末及びその用途に関する。詳しくは、半導体等の電子部品の封止材料として好適な樹脂組成物と、その樹脂組成物に充填される非球状溶融シリカ質粉末又はそれを含むシリカ質粉末に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の分野においては軽薄短小化の要求が強くなり、小型且つ薄型を特徴とする表面実装デバイスの使用が支配的になってきている。そして、これに伴い、半導体チップを樹脂封止するための封止用樹脂組成物には、低熱膨張性、高熱伝導性、高耐吸湿性、高曲げ強度等の特性が強く求められており、従来より、その要求を充填材の物性を適正化して満たすべく種々の提案がある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】半導体封止用樹脂組成物で使用される充填材の中で、現在、特によく使用されているものは、破砕シリカと溶融球状シリカである。破砕シリカは、溶融シリカインゴットを所定の粒度に粉砕したもので、樹脂組成物の破壊靱性、曲げ強度、耐はんだリフロー性等に優れるが、形状が角ばっているために流動性が悪く、しかも、半導体素子表面やワイヤに損傷を与え易いうえ、金型摩耗を引き起こすという問題がある。一方、溶融球状シリカは、例えば特開昭58-138740号公報に示されているように、シリカ粉を高温火災とともに噴射して溶融球状化したもので、樹脂組成物の流動性が良く、半導体素子表面やワイヤへの損傷も

与えない利点があるが、粒子表面が平滑なため、樹脂組成物の破壊靱性及び曲げ強度が低いという問題がある。

【0004】半導体封止用樹脂組成物の流動性は、封止工程での不良発生や製造効率の点から、ある程度以上なければならない。従って、半導体封止用樹脂組成物の上記要求特性を充填材の含有量を高めて満たさせるには、樹脂組成物の流動性を確保する必要から、球状シリカのみを使用するのが好ましい。しかしながら、球状シリカのみを使用した樹脂組成物は、上述したように、その破壊靱性及び曲げ強度が十分でないことから、現状では、ある程度量の破砕シリカの混合が必須となっており、球状シリカと破砕シリカを併用した樹脂組成物の提案も多数存在している。例えば、特開平5-291436号公報では、球状シリカと破砕シリカの構成割合とその混合粉末の粒子径分布を規定することによって高流動性を維持しながら耐はんだリフロー性を改善している。しかし、こうした方法でも、破砕シリカの形状が角張っているが故に半導体素子表面やワイヤに損傷を与え易く、金型摩耗を引き起こし易いという問題は解決できていない。

【0005】本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、高流動性、低熱膨張性、高破壊靱性、高曲げ強度、耐はんだリフロー性、金型の低摩耗性のバランスに優れた半導体封止用樹脂組成物を提供することであり、その樹脂組成物の製造に好適な非球状溶融シリカ質粉末又はその粉末を含むシリカ質粉末を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、以下を要旨とするものである。

（請求項1） 丸み度が0.25以下である角を少なくとも一箇所以上有す粒子の含有率が50%以上、且つ、丸み度が0.01未満である角を有す粒子の含有率が5%未満であって、しかも、溶融化率が95%以上、平均球形度が0.75~0.90であることを特徴とする非球状溶融シリカ質粉末。

（請求項2） 溶融化率95%以上の溶融シリカ粉砕物の高温火災処理物であって、丸み度が0.25以下である角を少なくとも一箇所以上有する粒子の含有率が50%以上、且つ、丸み度が0.01未満である角を有する粒子の含有率が5%未満であって、しかも、溶融化率が95%以上、平均球形度が0.75~0.90であることを特徴とする非球状溶融シリカ質粉末。

（請求項3） 請求項1及び／又は請求項2記載の非球状溶融シリカ質粉末と、球状シリカ質粉末及び／又は破砕シリカ質粉末とからなることを特徴とするシリカ質粉末。

（請求項4） 請求項1及び／又は請求項2記載の非球状溶融シリカ質粉末、及び／又は請求項3記載のシリカ質粉末が充填されてなることを特徴とする樹脂組成物。

【0007】

【本発明の実施の形態】以下、更に詳しく本発明について説明する。

【0008】本発明の非球状溶融シリカ質粉末は、溶融シリカ質粒子にして非球状であり、その形状が特定の丸みを帯びた角を有している粒子を50%以上含有していることが特徴である。丸みのある角を有するシリカ粒子それ自体は、角取りフィラーとして特開平3-247653号公報に記載されず知られているが、この先行技術では機械的な摩砕処理によって角が取られているものであるから、その摩砕点は依然として鋭角な角を有しており、電子分野における上記要求をある程度満たすことができたが、今日の更なる要求と金型の低摩耗性には十分に対応することができない。本発明は、角の形状を更に最適化して、その更なる要求に応えようとするものである。

【0009】まず、本発明の非球状溶融シリカ質粉末が備えなければならない第1の条件は、丸み度が0.25以下である角を少なくとも一箇所以上有す粒子の含有率が50%以上であり、且つ、丸み度が0.01未満である角を有す粒子の含有率が5%未満であるということである。この特性は、樹脂組成物の改善よりも、金型の耐摩耗性の改善に寄与するほうが大きい。丸み度が0.01未満は、粒子の角に丸みがないということの意味し、半導体素子表面やワイヤに損傷を与え易いうえ、金型摩耗を引き起こす要因となる。一方、丸み度が0.25以下である角を持たない粒子というのは、粒子表面が平滑なことを意味し、半導体素子表面やワイヤへの損傷もないが、樹脂組成物の破壊靱性及び曲げ強度が低くなる。

【0010】本発明における丸み度は、走査型電子顕微鏡（例えば、日本電子社製「JSM-T200型」）によるSEM写真から、次のようにして測定することができる。

【0011】すなわち、粒子の投影像に基づき、それぞれの角の曲率半径を測定し、また、長径を求め、両者の比を丸み度（丸み度＝ r/R 、但し、 r ：粒子の投影像における輪郭の角の曲率半径、 R ：粒子の投影像における長径）とする。

【0012】なお、本発明においては、 $20\mu\text{m}$ を越えるような粒子を選択し、1写真50個程度の粒子について丸み度を測定し、この平均値をもって、粒子の丸み度とした。

【0013】本発明の非球状溶融シリカ質粉末の第2の条件は、樹脂組成物の熱膨張率と誘電率を共に小さくするために、溶融化率が95%以上、好ましくは98%以上の溶融シリカであるということである。溶融化率がこの条件を逸脱すると、熱伝導性の向上は望めても、低熱膨張性と低誘電性の両方の特性を犠牲にすることの損失が大きくなり、好ましくはない。

【0014】本発明における溶融化率は、粉末X線回折

装置（例えば、RIGAKU社製「Mini Flex」）を用い、 $\text{CuK}\alpha$ 線の 2θ が $26^\circ \sim 27.5^\circ$ の範囲において試料のX線回折分析を行い、特定回折ピークの強度比から測定することができる。すなわち、結晶シリカは、 26.7° に主ピークが存在するが、溶融シリカではこの位置には存在しない。溶融シリカと結晶シリカが混在していると、それらの割合に応じた 26.7° のピーク高さが得られるので、結晶シリカ標準試料のX線強度に対する試料のX線強度の比から、結晶シリカ混在率（試料のX線強度／結晶シリカのX線強度）を算出し、式、溶融化率（%）＝（1－結晶シリカ混在率） $\times 100$ 、から溶融化率を求めることができる。

【0015】更に、本発明の非球状溶融シリカ質粉末の第3の条件は、粉末の平均球形度が0.75～0.90であるということである。平均球形度が0.75未満では、充填性及び流動性が著しく低下し、樹脂に多量配合することができなくなり、樹脂組成物の低熱膨張性、低誘電性、高絶縁性を達成することができなくなる。また、平均球形度が0.90をこえると、破壊靱性及び曲げ強度の両方の特性が低下して信頼性が損なわれ、別途その対応が必要となる。

【0016】本発明における平均球形度は、走査型電子顕微鏡（例えば、日本電子社製「JSM-T200型」）と画像解析装置（例えば、日本アビオニクス社製）を用い、次のようにして測定することができる。

【0017】すなわち、試料のSEM写真から粒子の投影面積（ A ）と周囲長（ PM ）を測定する。周囲長（ PM ）に対応する真円の面積を（ B ）とすると、その粒子の球形度は A/B として表示できる。そこで、試料粒子の周囲長（ PM ）と同一の周囲長を持つ真円を想定すると、 $PM = 2\pi r$ 、 $B = \pi r^2$ であるから、 $B = \pi \times (PM/2\pi)^2$ となり、個々の粒子の球形度は、球形度＝ $A/B = A \times 4\pi / (PM)^2$ として算出することができる。

【0018】なお、本発明においては、 $30\mu\text{m}$ を越えるような粒子を選択し、1写真50個程度の粒子について球形度を測定し、この平均値をもって、粒子の平均球形度とした。

【0019】本発明における上記条件のうち、平均球形度と丸み度については、天然珪石の粉砕物を高温火災を通過させ粒子表面を溶融処理することによって容易に達成させることができるが、溶融化率は不達となる。逆に、粒子の芯まで溶融し溶融化率を達成させるべく条件を選ぶと、今度は平均球形度と丸み度が不満足となる。

【0020】そこで、本発明においては、天然の珪石や水晶等、あるいは四塩化珪素を原料とした合成法で得られたシリカ粉末を溶融してなる溶融化率95%以上の溶融シリカインゴットを粉砕し、それを高温火災処理することによって製造することが好ましい。従って、本発明の非球状溶融シリカ質粉末は、溶融化率95%以上の溶

融シリカ粉碎物の高温火炎処理物からなっており、その平均球形度が0.75~0.90であり、しかも丸み度が0.25以下である角を少なくとも一箇所以上有する粒子の含有率が50%以上、且つ、丸み度が0.01未満である角を有する粒子の含有率が5%未満、特に1%未満であることが好ましい。

【0021】溶融シリカインゴットの粉碎は、ボールミル、振動ミル、ジェットミル等の粉碎機を用いた湿式又は乾式によって行われ、必要に応じて分級する。また、高温火炎処理は、プロパン、ブタン、プロピレン、アセチレン、水素等の可燃ガス、重油、軽油、ケロシン等の液体燃料を用い、温度1800℃以上好ましくは2000℃以上の火炎を形成し、その中に溶融シリカ粉碎物をキャリアガスと共に通過させることによって行われる。その際、溶融シリカ粉碎物の火炎内滞留時間とガス量の調節を行うことで平均球形度と丸み度を調整することができる。

【0022】本発明の非球状溶融シリカ質粉末は、それ自体を樹脂組成物の充填材などとして使用することもできるし、また球状シリカ質粉末及び／又は破碎シリカ質粉末とを混合して使用することもできる。

【0023】次に、本発明の樹脂組成物について説明すると、本発明の樹脂組成物は、上記した本発明の非球状シリカ質粉末、ないしは非球状シリカ質粉末と球状シリカ質粉末及び／又は破碎シリカ質粉末との混合粉末からなるシリカ質粉末を必須成分として含有しているものである。

【0024】本発明で使用される樹脂としては、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、不飽和ポリエステル、フッ素樹脂、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド等のポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリフェニレンスルフィド、全芳香族ポリエステル、ポリスルホン、液晶ポリマー、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、マレイミド変性樹脂、ABS樹脂、AAS（アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン）樹脂、AES（アクリロニトリル・エチレン・プロピレン・ジエンゴム・スチレン）樹脂などをあげることができる。

【0025】これらの中でも、半導体封止用樹脂組成物としては、エポキシ樹脂が好ましく、それを例示すると、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールSなどのグリシジルエーテル、フタル酸やダイマー酸などの多塩基酸とエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル酸エポキシ樹脂、線状脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、アルキル変性多官能エポキシ樹脂、β-ナフトールノボ

ラック型エポキシ樹脂、1,6-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、2,7-ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビスヒドロキシビフェニル型エポキシ樹脂、更には難燃性を付与するために臭素などのハロゲンを導入したエポキシ樹脂などである。中でも、耐はんだリフロー性の点からは、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスヒドロキシビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格のエポキシ樹脂が好適である。

【0026】また、エポキシ樹脂の硬化剤については、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、クロロフェノール、*o*-ブチルフェノール、*n*-ニルフェノール、イソプロピルフェノール、*o*-クチルフェノール等の群から選ばれた1種又は2種以上の混合物をホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド又はバラキシレンとともに酸化触媒下で反応させて得られるノボラック型樹脂、ポリバラヒドロキシスチレン樹脂、ビスフェノールAやビスフェノールS等のビスフェノール化合物、ピロガロールやフロログルシノール等の3官能フェノール類、無水マレイン酸、無水フタル酸や無水ピロメリット酸等の酸無水物、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミンなどがあげることができる。

【0027】本発明の樹脂組成物の一例を示すと、

(A)エポキシ樹脂、(B)エポキシ樹脂の硬化剤、及び(C)本発明の非球状溶融シリカ粒子ないしはそれを含むシリカ質粉末を含有してなる樹脂組成物中、(C)成分の含有量は、(A)、(B)及び(C)の合計量に対し80~95%である。(C)成分の割合が80%よりも少なくなると、破壊靱性値と曲げ強度が小さくなり、吸水率の上昇や、耐はんだリフロー性が低下する。一方、95%よりも多くなると、最適粒度分布や最適比表面積を選択しても、流動性が低下し、成形時に未充填部を生じたり、半導体素子を搭載したダイパットが変動したりし、更には半導体素子とリードとを結ぶボンディングワイヤを変形・切断させたりする危険性が生じる。

【0028】本発明の樹脂組成物には、通常、合成ゴム等の耐熱衝撃向上剤、カルナバワックス、シリコン油等の滑剤・離型剤、安定剤、難燃剤、カップリング剤、ベンガラ、カーボンブラック等の着色剤、トリフェニルホスフィン等の硬化促進剤などの一種又は二種以上が配合される。

【0029】安定剤としては、2,6-ジ-*o*-ブチル-4-メチルフェノール、1,3,5-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*o*-ブチルフェノール)ブタン、ジステアリルチオジプロピオネート、トリニルフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト等、難燃剤としては、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、トリフェニルスチピン、水和アルミナ、フェロセン、ホスファゼン等、またカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメト

キシシラン、γ-ウレイドプロビルトリエトキシシラン等のシラン系カップリング剤や、イソプロビルトリインステアロイルチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート等のチタン系カップリング剤などがある。

【0030】本発明の樹脂組成物は、上記各成分の所定量をヘンシェルミキサー等により混合した後、ロール、バンパリーミキサー、ニーダー、らいかい機、二軸押し出し機、一軸押し出し機等により混練することによって製造することができる。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例をあげて更に具体的に説明する。

【0032】実施例1～5 比較例1～3

熔融シリカインゴットを粉砕して表1に示される熔融シリカ粉砕物原料を得、それを高温火炎処理し、表2に示される非球状熔融シリカ質粉末を製造した。

【0033】得られた非球状熔融シリカ質粉末の半導体封止用樹脂組成物の充填材としての特性を評価するため、表3に示す充填材を調整し、質量基準で、θ-クレ

ゾールノボラック型エポキシ樹脂100部に対し、充填材80部と、トリフェニルホスフィン、カルナバワックス、着色剤、シランカップリング剤との一定少量とをミキサーにてドライブレンドした後、100℃でロール混練し、冷却後、粉砕して、エポキシ樹脂組成物を調製 *

熔融シリカ粉砕物原料	A	B	C	D
丸み度0.25以下の角を1箇所以上持つ粒子の含有率 [%]	100	100	100	100
丸み度0.01以下の角を1箇所でも持つ粒子の含有率 [%]	92	88	92	93
平均球形度 [-]	0.72	0.73	0.72	0.72
熔融率 [-]	98.3	95.8	90.1	15
平均粒子径 [μm]	19.4	19.1	19.6	19.6

【0036】

※ ※【表2】

非球状熔融シリカ質粉末	イ	ロ	ハ	ニ	ホ	ヘ
熔融シリカ粉砕物原料	A	A	B	C	C	D
丸み度0.25以下の角を1箇所以上持つ粒子の含有率 [%]	80	72	55	68	42	10
丸み度0.01以下の角を1箇所でも持つ粒子の含有率 [%]	4	2	0	0	0	0
平均球形度 [-]	0.77	0.83	0.85	0.78	0.87	0.92
熔融率 [-]	99.1	99.6	98.4	94.8	98.9	98.9
平均粒子径 [μm]	19.7	19.6	19.8	20.2	21.2	22.0

【0037】

【表3】

*し、以下に従う流動性、曲げ強度、はんだ耐熱性、金型摩耗率を測定した。それらの結果を表4に示す。

【0034】(1) 流動性

スパイラルフロー金型を用いてEMMI-66に準拠してスパイラルフローを測定した。成形温度は175℃、成形圧力は7.4MPaで試験した。

(2) 曲げ強度

JIS-K-6911に準ずる方法で測定した。

(3) はんだ耐熱性

10 アイランドサイズ6×6mmの80ピンリードフレームをトランスファー成形し、硬化後85℃、85%RH中で加熱して成形体表面にクラックが発生したり、成形体に膨れが生じたりした個数を求め、試料個数10個中の割合で表した。この値が小さいほど半田耐熱性が優れていることを示す。

(4) 金型摩耗率 (Fe混入率)

金型の摩耗具合を計る手段として、ミキシングロール時に摩耗して混入するFe混入率を測定した。Fe混入率は、ミキシングロール後の樹脂組成物中のFe含有率(%)から、ミキシングロール前の充填材単味中のFe含有率(%)を差し引いた値であり、理学電機工業社製蛍光X線装置RIX-3000で測定された値である。

【0035】

【表1】

9

10

充填材の構成比率 [%]	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
溶解シリカ粉砕物 原料A	0	0	0	0	2	25	0	0
粉末 イ	25	0	0	0	0	0	0	0
粉末 ロ	0	30	0	0	18	0	0	0
粉末 ハ	0	0	30	100	0	0	0	0
粉末 ニ	0	0	0	0	0	0	0	100
粉末 ホ	0	0	0	0	0	0	20	0
粉末 ヘ	75	70	70	0	80	75	80	0

【0038】

10【表4】

樹脂組成物の物性値	実施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
スパイラルフロー[cm]	109	116	120	100	119	103	122	94
曲げ強度 [MPa]	153	158	147	184	156	174	124	185
はんだ耐熱性 [-]	0/10	1/10	1/10	1/10	0/10	0/10	2/10	6/10
Fe(金型摩耗率) [%]	0.17	0.13	0.09	0.08	0.22	0.30	0.07	0.09

【0039】表から明らかなように、本発明の非球状溶解シリカ質粉末又はそれを含んでなるシリカ質粉末を充填材とした樹脂組成物は、流動性、曲げ強度、はんだ耐熱性、金型摩耗率のいずれもが高レベルにあることがわかる。

【0040】

【発明の効果】本発明によれば、高流動性、低熱膨張性、高破壊靱性、高曲げ強度、耐はんだリフロー性、金型低摩耗性のバランスに優れた半導体封止用樹脂組成物、及びそれに好適な非球状溶解シリカ質粉末又はそれを含んでなるシリカ質粉末を提供することができる。